

⑪ 公開特許公報(A) 平3-115162

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月16日

C 04 B 35/10

E

8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化アルミニウム焼結体及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-256146

⑯ 出 願 平1(1989)9月29日

⑰ 発 明 者 林 桂 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 坂 上 勝 伺 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明 細 書

1. 発明の名称

酸化アルミニウム焼結体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化アルミニウムを主体とする焼結体中に針状の酸化アルミニウム結晶が存在することを特徴とする酸化アルミニウム焼結体。

(2) 酸化アルミニウム原料粉末に針状のほう酸アルミニウムを添加混合し、所望の形状に成形した後に熱処理によって前記ほう酸アルミニウムを針状酸化アルミニウムに変換し、その後焼成することを特徴とする酸化アルミニウム焼結体の製造方法。

(3) ほう酸アルミニウムを熱処理することによって得られた針状の酸化アルミニウムと、酸化アルミニウム粉末を含む混合粉末を所望の形状に成形後、焼成することを特徴とする酸化アルミニウム焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明は、例えば耐熱部品、耐摩耗部品、耐酸耐アルカリ性部品として使用可能な高弾性酸化アルミニウム焼結体とその新規な製造方法に関する。

(従来技術)

酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )は、セラミック材料の中で最も一般的な材料として各種の分野で用いられている。これは製造方法が比較的簡単で単価が安いためである。しかし、酸化アルミニウムはジルコニアや $Si_3N_4$ に比較して靱性が低いという問題があったため強度や靱性が要求される部分にはより高価なジルコニアや $Si_3N_4$ が使用される傾向にある。

そこで、従来よりも高靱性の酸化アルミニウム焼結体を得られれば、その応用分野はさらに多岐に亘ると考えられる。

(発明が解決しようとする問題点)

そのため、酸化アルミニウムの靱性改善の方法が種々検討されている。たとえば酸化アルミニウムにジルコニアを添加したり(特公昭59-6274号)、 $SiC$ のウエスカーを添加したりする方法(特

明細(1-274803号)がある。しかし、これらの方法はいずれも硬度や耐酸化性あるいは低コストといったアルミナ焼結体の特徴の一部または全部を損なうものであった。

#### (発明の目的)

本発明は新規微構造を有する高韧性の酸化アルミニウム焼結体とその製造方法を提供することを目的とするものである。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題点に対し研究を重ねた結果、従来から行われているような酸化アルミニウム(以下、単にアルミナという。)中に他の種類のセラミックスを混合する方法ではなく、焼結体を形成するアルミナ粒子自体を針状にすることで高韧性のアルミナ質焼結体が得られることを発見した。

焼結体を形成するアルミナ粒子を針状にする方法は従来見出されていなかったが、先に本発明者らが提案した中間体としてホウ酸アルミニウムの針状晶物質を作製し、これを特定の熱処理を施し

て針状晶酸化アルミニウムを生成させる方法を応用する事により可能になった。

即ち、本発明は針状粒子より成るホウ酸アルミニウムと所定量の酸化アルミニウムおよび必要に応じ焼結助剤、その他の添加物を混合し、特定の温度で熱処理し、次いで焼結温度に加熱することにより、針状の酸化アルミニウム粒子を含有することを特徴とする焼結体およびその製造方法に関するものである。

以下、本発明を詳述する。

本発明の主たる特徴は、中間体として針状のホウ酸アルミニウムを用いる点にある。

本発明において用いられる針状のホウ酸アルミニウムはそれ自体、平均アスペクト比が1を越える、特に10乃至100のものを用いる。平均アスペクト比が1では、後の熱処理によっても酸化アルミニウムは針状晶になり難いからである。

次に、上記ホウ酸アルミニウムを適当な液体を用いて、所定量の酸化アルミニウムおよび必要に応じ焼結助剤、その他の添加物に良く混合させ、

その後バインダーを加えてスプレードライなど公知の方法で造粒を行う。得られた造粒粉をプレス成形などの公知の方法で所望の形状に成形しデワックスを行った後に焼成を行う。

焼成は針状酸化アルミニウム作製工程と緻密化工程とに分けて行う。針状酸化アルミニウム作製工程は700℃から1500℃で15分以上保持することによって行う。この時の雰囲気は酸化、還元、真空のいずれであってもよいが、針状酸化アルミニウムの作製を効率的に行うためには高真空の雰囲気をを用いる方がよい。緻密化工程では1200℃から2000℃で10分以上保持する事が望ましい。

針状酸化アルミニウム作製工程の処理温度を700℃から1500℃としたのは、700℃以下であれば確率の差に時間がかかり、生産効率が悪くなるためであり、1500℃を越えると生成した酸化アルミニウムが針状でなくなるためである。また15分以上としたのは製品の品質の安定化のためには15分程度の時間が必要だからである。

なお、成形体が比較的大きい場合、中心部の密

度が充分高くないことがある。このような場合は、予め針状晶ホウ酸アルミニウム粉末のみを上記条件で熱処理するかもしくは上記ホウ酸アルミニウム粉末と所定量の酸化アルミニウム粉末および必要に応じ焼結助剤、その他の添加物に良く混合させた粉末を上記条件で熱処理し、針状晶の酸化アルミニウムを生成させたあとに、これらを成形すればよい。

緻密化工程では真空焼成、任意の雰囲気での雰囲気焼成のほか、ホットプレス法、HIP法など公知の方法が使用できる。この時の焼成温度は1200℃以下であれば緻密な焼結体が得られず、2000℃以上で焼結体の特性が低下する傾向にある。望ましくは1400℃から1600℃である。

焼結体中の針状酸化アルミニウムの量は5体積%程度からその効果が認められ多い程よい。また焼結体中の針状酸化アルミニウムの形状は直径5μm以下が望ましく、特に高強度を望む場合は1μm以下がよい。針状酸化アルミニウムの長さは特に限定しなくてもよい。アスペクト比は1を越

えていれば効果が認められるが針状酸化アルミニウムの含有量が50体積%より少ない場合は2以上が望ましい。アスペクト比は高い場合特に問題は生じない。しかし、混合の工程により100以下に成ってしまうのが普通である。なお、最適な平均アスペクト比は3から30である。

なお、本発明の系において用いられる焼結助剤としてはアルミナ用焼結助剤として公知のものが使用でき、具体的には $HgO$ 、 $SiO_2$ 、 $NiO$ 、 $Y_2O_3$ 、等が使用でき、これらは全量に対し0.05ないし5重量%の割合で配合することができる。

以下、本発明を次の例で説明する。

#### (実施例)

所定量の酸化ほう素と水酸化アルミニウムをよく混合し、ルツボに入れ、大気雰囲気下で1300℃に加熱した。1300℃で30分保持した後、室温まで冷却した。得られた固形物を水洗した後、酸処理を行い、平均アスペクト比50の針状晶を有する $9A1_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ のホウ酸アルミニウムを得た。

次に、アルミナ粉末とマグネシア粉末に対し、

$Na_1 \sim 4$ の試料では上記ほう酸アルミニウムウイスキーを第1表の割合で加えて混合後、乾燥し所望形状にプレス成形を行った。その後、1300℃で4時間真空中で熱処理を行いほう酸アルミニウムを酸化アルミニウムに変化させた。この成形体を1600℃でHIP法により焼結させた。 $Na_5$ から $Na_{17}$ の試料はほう酸アルミニウムを一旦上記条件で熱処理を行い、ほう酸アルミニウムを酸化アルミニウムに変化させた後にアルミナ粉末とマグネシア粉末に第1表の割合で添加混合し、成型後、1500℃にてホットプレス法により粉末の混合時間や焼成温度を変えて焼成した。

得られた各焼結体に対し、研磨の後ポリッシングをし、さらにエッチングを行って焼結体の微構造を観察し、焼結体内針状粒子のアスペクト比および直径を測定した。

更にIF法により $K_{1c}$ を、JIS3点曲げ試験法により抗折強度を測定した。

(以下空白)

表 1 試験

No. (注1)	組成 (重量%)			処型 方法 (注2)	混合 時間 (hr)	焼成条件		焼結体特性				
	針状物質 (注3)	$7A1_2O_3$	$MgO$			方法 (注4)	温度 (℃)	針状粒子 の生成量 (vol%)	$7A1_2O_3$ 比	直径 ( $\mu m$ )	$K_{1c}$ ( $MPa \cdot m^{1/2}$ )	抗折強度 ( $Kg/mm^2$ )
1	—	99.8	0.2	A	20	HIP	1600	0	—	—	8.5	60
2	9A2B	23	79.8	0.2	A	20	HIP	1600	20	20	4.5	70
3	9A2B	48	59.8	0.2	A	20	HIP	1600	40	20	5.5	80
4	9A2B	80	39.8	0.2	A	20	HIP	1600	80	20	8.5	85
5	—	99.8	0.2	B	20	HP	1600	0	—	—	8.5	60
6	AW	20	79.8	0.2	B	20	HP	1600	20	20	4.5	70
7	AW	40	59.8	0.2	B	20	HP	1600	40	20	5.5	80
8	AW	60	39.8	0.2	B	20	HP	1600	60	20	8.5	85
9	AW	40	59.8	0.2	B	40	HP	1600	40	2	4.2	70
10	AW	40	59.8	0.2	B	30	HP	1600	40	10	5.5	80
11	AW	40	59.8	0.2	B	10	HP	1600	40	30	5.5	70
12	AW	40	59.8	0.2	B	10	HP	1700	40	10	5.7	65
13	AW	40	59.8	0.2	B	10	HP	1550	40	10	5.5	70
14	AW	40	59.8	0.2	B	30	HP	1550	40	10	5.5	85
15	AW	40	59.8	0.2	B	20	HP	1550	40	20	0.5	60

注1) \*印は本発明の範囲外の試料を示す。

注2) 9A2B =  $9A1_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 、AW =  $41_2O_3$  ウイスキー

注3) Aは成型後熱処理、Bはほう酸アルミニウム粉末を熱処理

注4) HIPは熱間静水圧成形、HPはホットプレス法

第1表より明らかなように針状粒子が含まれない場合に比較して針状粒子が含まれる試料では何れもK<sub>1</sub>および抗折強度が向上している。この傾向は成型後熱処理、焼成した試料でも、粉体で熱処理した後に、成形、焼成した試料でも同様である。なお、より大きな試料では内部にボロンが残留する傾向に有るため粉体での熱処理を行った方が良い場合がある。針状粒子のアスペクト比は2でも効果認められるが、10程度以上の方が良い傾向にある。ウィスカの直径は細い方が高い抗折強度が得られる。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、簡単な処理によって針状晶酸化アルミニウムを含有する焼結体を製造することができることから、酸化アルミニウム焼結体の優れた特性を劣化させることなく特性を高めることができ、これによって酸化アルミニウムの用途をさらに広げることができる。

特許出願人 京セラ株式会社

PARTIAL TRANSLATION OF JP 3-115162 A

Title of the Invention: Sintered Aluminum Oxide Body  
and Method of Producing the  
Same  
Publication Date: May 16, 1991  
Patent Application No.: 1-256146  
Filing Date: September 29, 1989  
Applicant: Kyocera Corporation

ABSTRACT (reprinted from published English Abstract)

PURPOSE: To enhance the toughness of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered body without deteriorating the superior characteristics by incorporating acicular Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals into the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based sintered body.

CONSTITUTION: Acicular aluminum borate having 10-100 average aspect ratio is mixed with a prescribed amt. of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of a proper liq., granulated and molded. The molded body is held at 700-1,500°C for ≥15min preferably in a high vacuum to produce acicular Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the acicular aluminum borate. The molded body is then made dense by holding at 1,200-2,000°C for ≥10min. Acicular Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals are present in the resulting Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based sintered body and a high toughness Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered body usable as a heat resistant member, a wear resistant member or an acid- and alkali-proof member is obtd.

[Translation of the claims was omitted]

The present inventors have found that a sintered body of high-toughness aluminum oxide (hereinafter referred to

as simply alumina) can be obtained not by a conventional method of mixing into alumina another kind of ceramic, but by using sintered body-forming alumina grains in needle shapes.

A method of producing sintered body-forming alumina grains in needle shapes has not previously been found. However, the production is possible by applying the method previously reported by the present inventors which comprises producing an acicular crystal material of aluminum borate as an intermediate and subjecting the material to a certain heat treatment to produce aciculate crystal aluminum oxide.

In other words, the present invention relates to a sinter body comprising acicular aluminum oxide grains produced by mixing acicular grains of aluminum borate, a certain amount of aluminum oxide, and optional sintering aid and other additives, subjecting the mixture to a heat treatment at a certain temperature, and then heating the mixture at a sintering temperature.